Über substituierte Benzidine und ihre Oxydationsprodukte

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

GERTRUD STOCHDORPH
aus Rottweil a. N.

1937

Buchdruckerei Albert Becht, Tübingen, Hirschgasse 16

Von der Fakultät angenommen den 18. Februar 1937.

Dekan: Prof. Dr. Lehmann.

Berichterstatter: Prof. Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn Privatdozent

Dr. W. Theilacker,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt habe, danke ich herzlichst für seine anregende Führung und vielseitige Unterstützung.

Gleichzeitig gestatte ich mir, dem Vorstand des Chemischen Instituts

Herrn Hofrat Professor Dr. W. Schlenk

für alles Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Durch Oxydation des Anthrazens (I) mit Salpetersäure in Eisessig[1]) oder des Dianthranols (II) mit gelinden Oxydationsmitteln[2]) erhält man das Bianthron (III), ein Zweikernchinon des

(I)

(II)

(III)

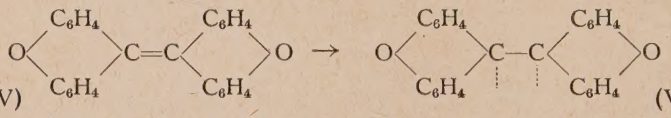
Dianthranyls, eine stabile, zitronengelbe Substanz, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Nach Beobachtungen von H. Meyer und Kinzlberger[2]) fällt unter den verschiedenen interessanten Eigenschaften des Bianthrons besonders eine Farbreaktion auf: zerdrückt oder preßt man die gelben Bianthronkristalle, so geht die Farbe des Pulvers von gelb in grün über, um nach einiger Zeit wieder gelb zu werden; die gleiche Farbe erscheint bei raschem Erhitzen des Kristallpulvers auf 240°[3]) oder beim Erhitzen der Lösungen des Bianthrons[2])[3]).

Diese Erscheinung der „Thermochromie" zeigen noch andere Aethylenverbindungen, nämlich 9-Benzhydrylidenanthron[4]), 9-Benzhydrylidenfluoren[5]) und 9-Benzalfluoren[6]). A. Schönberg und O. Schütz[7]) haben das thermochrome Verhalten des Dixanthylens beschrieben, A. Schönberg und S. Nickel[8]) das in

1) E. de Barry Barnett und M. A. Matthews, Journ. chem. Soc. London 123, 387 [1923].
2) H. Meyer, B. 42, 144 [1909]; Kinzlberger & Co., C. 1910 II, 348.
3) R. Padova, Ann. Chim. Phys. [8] 19, 408 [1910].
4) R. Padova, Ann. Chim. Phys. [8] 19, 386, 390 [1910].
5) H. Klinger und C. Lonnes, B. 29, 739 [1896].
6) J. Thiele, B. 33, 852 [1900].
7) B. 61, 478 [1928].
8) B. 64, 2324 [1931].

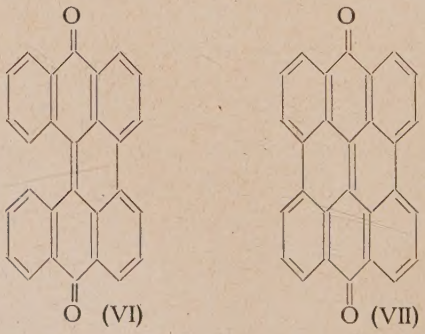
fester Form farblose, in Lösung rotgelbe 9-Benzhydryliden-xanthen dargestellt; die ebenfalls thermochromen Verbindungen 9-Benzhydryliden-N-methylacridan und 9-Benzhydryliden-thioxanthen wurden von E. Bergmann und H. Corte[9]) synthetisiert.

Was ist nun die Ursache des bei all diesen Verbindungen beobachteten Farbwechsels? R. Padova[4]) versucht, auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Erscheinung durch thermische Desaggregierung eines Assoziationsproduktes zu erklären; diese Annahme wird aber von E. Bergmann und H. Corte[9]) widerlegt, die ihrerseits das Vorhandensein eines gekreuzt konjugierten Systems dafür verantwortlich machen. E. Bergmann und L. Engel[10]) erklären die Thermochromie des Dixanthylens durch Uebergang der farblosen Form (IV) in die grüne Diradikalform (V):



(IV) (V)

Beim Bianthron (III) ist für die Erscheinung der Thermochromie sicher die Gruppierung des Mittelteils des Moleküls, die Diphenochinongruppe, maßgebend[11]), die hier noch die spezielle Eigenschaft aufweist, daß die vier damit kondensierten Phenylkerne vermutlich in der gleichen Ebene liegen, wie aus der leichten Bildung des meso-Benz-dianthrons (VI) und des meso-Naphthodianthrons (VII)[12]) hervorgeht.



(VI) (VII)

9) B. 66, 39 [1933].
10) Ztschr. physikal. Chem. [B] 8, 137 [1930]; vgl. auch A. Schönberg und S. Nickel, B. 64, 2323 [1931].
11) Vgl. auch R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 40, 944 [1927].
12) R. Scholl und J. Mansfeld, B. 43, 1737 [1910].

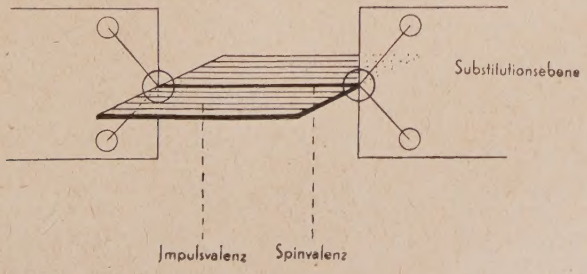
Da aber das Bianthron gleichzeitig ein Diphenochinon darstellt, das vier Substituenten benachbart zur Diphenylbindung trägt, suchten wir eine Substanz, die dieselbe Gruppierung wie der Mittelteil des Bianthronmoleküls, also Diphenochinonstruktur, zeigt, aber zur Vereinfachung als ortho-Substituenten nicht Phenylkerne, sondern einfachere Atome bzw. Atomgruppen enthält. Zu diesem Zweck mußten zunächst entsprechende p,p'-Dioxydiphenyle dargestellt werden. Da aber Benzidine ebenfalls befähigt sind, in Diphenochinonderivate überzugehen und viel leichter zugänglich sind, wurden die Untersuchungen zunächst mit Abkömmlingen des Benzidins ausgeführt.

Theoretischer Teil.

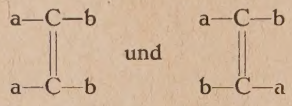
Räumliche Betrachtungen.

Nach der le Bel-van t' Hoff'schen Theorie sind die vier Valenzen des Kohlenstoffs nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, in dessen Mitte das Kohlenstoffatom sitzt. Im Fall des Aethans, CH_3-CH_3, denkt man sich zwei solcher Tetraeder mit einer Ecke verbunden; die C-C-Bindung stellt eine Gerade dar, der Abstand der beiden Kohlenstoffatome beträgt 1,52 Å. Im Aethylen, CH_2=CH_2, dagegen, dessen Kohlenstoffatome durch zwei Valenzen verknüpft sind, haben die beiden Tetraeder eine Kante gemeinsam. Damit ist rein mechanisch die freie Drehbarkeit der beiden Molekülhälften um die C=C-Achse, die beim Aethanmolekül noch besteht, aufgehoben: das Aethylenmolekül ist starr. Der Abstand der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome beträgt noch 1,34 Å.

Die klassische Deutung der Doppelbindung und der Starrheit des Aethylenmoleküls wurde durch die quantenmechanische Behandlung des Problems physikalisch begründet.



Die Doppelbindung wird nach der quantenmechanischen Deutung von vier Elektronen gebildet, den beiden gewöhnlichen Valenzelektronen mit entgegengesetzter Spinrichtung und den beiden Impulsvalenzelektronen mit gleicher Spinrichtung, aber entgegengesetzter Bahnrichtung. Die beiden letzteren sind, zum Unterschied von den zwei Elektronen der Spinvalenz, nach E. Hückel[1]) in einer Ebene verteilt. Infolge elektrostatischer Abstoßung stellen sich die Elektronenwolken der Substituenten in eine dazu senkrechte Ebene ein, die freie Drehbarkeit um die C=C-Achse wird durch diese Abstoßungskräfte verhindert. Die Starrheit des Modells fordert, daß Aethylene, die an den beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung je zwei verschiedene Substituenten tragen, in zwei Isomeren auftreten müssen, die sich durch die Stellung der Substituenten zueinander unterscheiden.

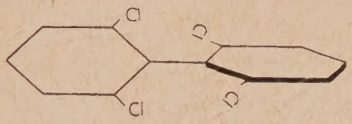


Beobachtet wurde diese „cis-trans-Isomerie“ zum erstenmal 1838 von J. Liebig an der Aethylendicarbonsäure (a=H, b=COOH), die in zwei Formen, der Maleïnsäure und der Fumarsäure, existiert. Da gleichzeitig solche cis-trans-isomeren Aethylenverbindungen nicht in optische Antipoden spaltbar sind, folgt daraus, daß die vier an der Doppelbindung nicht beteiligten Valenzen der beiden Aethylen-Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen müssen. Allerdings braucht in diesem Falle kein starres Molekülmodell vorzuliegen; Pendelschwingungen um diese ebene Lage wären ebenfalls noch mit den Isomerieverhältnissen verträglich.

Bei dem Diphenyl sind die beiden Molekülhälften wie im Aethan um ihre Verbindungslinie als Achse frei drehbar. Nun machten zuerst G. H. Christie und J. Kenner[2]) die Beobachtung, daß einige Diphenylderivate in optischen Antipoden auftreten können und zwar nur dann, wenn mindestens drei[3]) zur Diphenylbindung ortho-ständige Substituenten vorhanden sind, wobei gleichzeitig beide Kerne so substituiert

1) Ztschr. Physik 60, 423 [1930].
2) Journ. chem. Soc. London 121, 614 [1922].
3) Bei großen Substituenten (z. B. Jod) genügen auch zwei.

sein müssen, daß sie keine Symmetrieebene mehr enthalten. W. H. Mills[4]) und J. Meisenheimer[5]) nehmen an, daß infolge der Raumbeanspruchung dieser drei oder vier ortho-Substituenten die freie Drehbarkeit der Molekülhälften gegeneinander aufgehoben ist: die beiden Molekülhälften können nur um eine Mittellage pendeln, bei der die Ebenen der beiden Benzolringe senkrecht aufeinander stehen, aber nicht mehr durch die komplanare Lage hindurchschwingen. Bei dem Durchgang durch die ebene Lage würden sich nämlich die ortho-Substi-



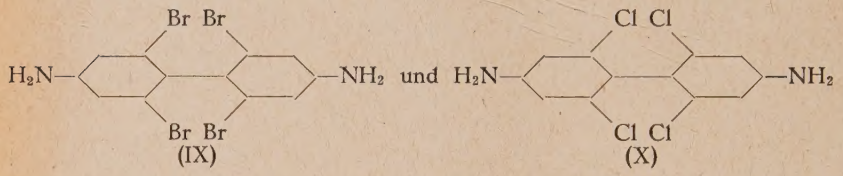
tuenten, falls sie so groß oder größer sind als Kohlenstoffatome, auf Entfernungen nähern, bei denen bereits Bindung eintreten müßte. Gegen eine derartige Annäherung bestehen aber bei abgesättigten Atomen starke Abstoßungskräfte, so daß der Durchgang durch die ebene Lage nur in Ausnahmefällen stattfindet und die freie Drehbarkeit weitgehend aufgehoben ist. Es können also spiegelbildisomere Formen auftreten, sobald die beiden Benzolkerne unsymmetrisch gebaut sind.

Ersetzt man nun die die beiden Phenylkerne verknüpfende einfache Bindung durch eine doppelte, so fordert einerseits die entstandene Äthylenkonfiguration infolge der Starrheit der Doppelbindung eine komplanare Mittellage, andererseits ist aber die ebene Einstellung der beiden Molekülhälften durch die gegenseitige Abstoßung der ortho-Substituenten unmöglich gemacht. Ist nun die Doppelbindung noch stabil, wenn eine Verdrillung der beiden Molekülhälften zwangsläufig aufrecht erhalten wird, d. h. lassen sich Diphenochinonderivate mit drei oder vier ortho-Substituenten überhaupt darstellen? Die Verdrillung und damit die Wahrscheinlichkeit der Nichtexistenz von Diphenochinonderivaten ist natürlich um so größer, je größer die Raumerfüllung der Substituenten ist. Wir waren deshalb bestrebt, zunächst Verbindungen mit möglichst großen Substituenten zu untersuchen und haben deshalb das 2,6,2',6'-Tetra-

4) Journ. Soc. chem. Ind. London 45, 884, 905 [1926].
5) B. 60, 1425 [1927].

brom- und das 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen.

2,6,2',6'-Tetrabrom- und 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin.



(IX) (X)

Die Darstellung des 2,6,2',6'-Tetrabrombenzidins[6]) verläuft einigermaßen glatt bis zum 3,5,3',5'-Tetrabromhydrazobenzol. Dessen Umlagerung macht, wie bereits P. Jacobson[7]) vermutet und R. und W. Meyer und K. Taeger[6]) dann beobachtet haben, Schwierigkeiten. Wir erhielten die besten Ergebnisse, wenn wir nach obigen Autoren die Umlagerung mit starker Schwefelsäure ausführten; Eintragen der ätherischen Lösung in konz. Salzsäure und Erwärmen mit Eisessig — sonst bewährte Umlagerungsmethoden — versagten hier, man erhält das Hydrazobenzol unverändert zurück. Wir fanden nach der Reinigung des stark verharzten Rohproduktes durch Umkristallisieren aus Benzol für (IX) den Smp. 252°. R. und W. Meyer und K. Taeger geben als Smp. 180° an und finden als Nebenprodukt eine bei 242° schmelzende Substanz, in der sie das entsprechende Diphenylin sehen. Um dies zu entscheiden, versuchten wir, durch Kondensation von 3,5-Dibrom-4-jod-nitrobenzol nach Ullmann das 2,6,2',6'-Tetrabrom-4,4'-dinitro-diphenyl darzustellen, um von diesem durch Reduktion zum entsprechenden Benzidin zu gelangen. Die Kuppelungsversuche lieferten aber so geringe Ausbeuten an 2,6,2',6'-Tetrabrom-4,4'-dinitro-diphenyl, daß die Reduktion nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Anscheinend wirken aus sterischen Gründen die beiden Bromatome in ortho-Stellung zum Jodatom auf die Ullmann'sche

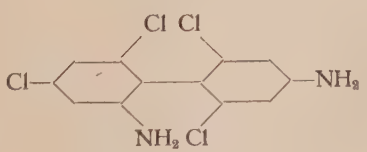
---

6) R. und W. Meyer und K. Taeger, B. 53, 2041 [1920].
7) Ann. 427, 205 [1922].

Reaktion stark hindernd [8]). In Analogie zu dem entsprechenden Chlorderivat besitzt jedoch die Substanz vom Smp. 252° sicher Benzidinstruktur, während die Substanz vom Smp. 180° ein Gemisch von Benzidin und Diphenylin darstellen dürfte.

Behandelt man das 2,6,2',6'-Tetrabrombenzidin (IX) vom Smp. 252° mit Brom in Eisessig, so erhält man das 2,3,5,6,2',3',5',6'-Oktobrombenzidin, wobei im Gegensatz zu der Bromierung des Benzidins [9]) keine vorübergehende Färbung beobachtet wurde.

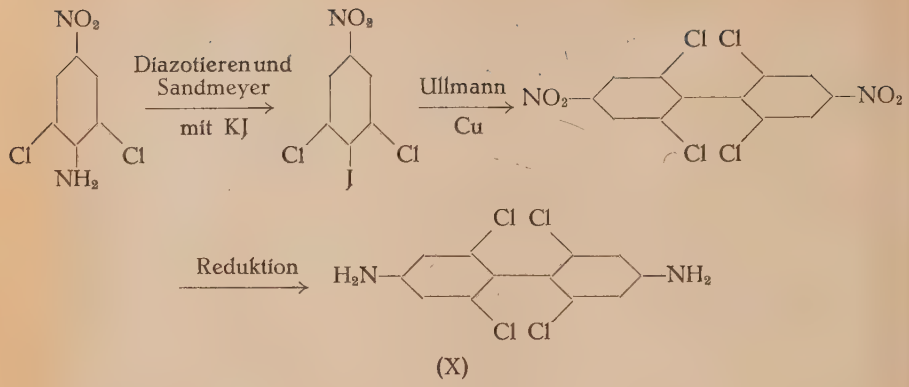
Da die Darstellung von (IX) unbefriedigende Ausbeuten lieferte, gingen wir zum entsprechenden Chlorderivat (X) [10]) über. Letzteres läßt sich ohne größere Schwierigkeiten darstellen und wird bei der Umlagerung des 3,5,3',5'-Tetrachlorhydrazobenzols mit starker Schwefelsäure als verharztes Produkt erhalten. Die Reinigung gelang am besten durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff. Das so gewonnene (X) schmilzt bei 209°. Aus den Mutterlaugen erhielten wir stets eine braune, unscharf bei 130—140° schmelzende Substanz, aus der sich durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und verdünntem Alkohol schließlich eine bei 138—139° schmelzende Verbindung isolieren ließ, der nach Analyse und Bildungsweise die Struktur eines 2,4,2',6'-Tetrachlor-diphenylins (XI) zukommen dürfte.



(XI)

Um sicher entscheiden zu können, welche der beiden Substanzen Benzidinstruktur besitzt, stellten wir (X) auf folgendem Wege dar:

8) Vgl. H. C. Yuan und Mu Tsao, C. 1936 I, 4289.
9) W. Schlenk, Ann. 363, 335 [1908].
10) F. L. W. van Roosmalen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 374 [1934].

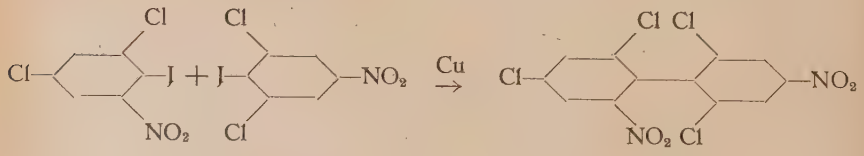


(X)

2,6-Dichlor-4-nitranilin wurde nach Sandmeyer in 3,5-Dichlor-4-jod-1-nitrobenzol übergeführt, und dieses nach Ullmann zum entsprechenden Diphenylderivat gekuppelt. Die Kondensation verlief hier im Gegensatz zum 3,5-Dibromderivat verhältnismäßig glatt; die Reduktion des 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dinitro-diphenyls lieferte in guter Ausbeute 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin vom Smp. 209°. Damit ist eindeutig bewiesen, daß das bei der Benzidinumlagerung entstehende hochschmelzende Produkt das Benzidin, das niedrigschmelzende Nebenprodukt das isomere Diphenylin ist.

In Analogie dazu ist auch der Schluß berechtigt, daß das bei der Darstellung von (IX) erhaltene, hochschmelzende, von R. und W. Meyer und K. Taeger als Diphenylin bezeichnete Produkt tatsächlich das 2,6,2',6'-Tetrabrombenzidin darstellt.

Zur weiteren Charakterisierung des Nebenprodukts wurde versucht, es ebenfalls mit Hilfe der Ullmann'schen Synthese durch Kuppelung von 2,6-Dichlor-4-nitro-jod-benzol mit 2,4-Dichlor-6-nitro-jod-benzol zu 2,4,2',6'-Tetrachlor-4',6-dinitro-diphenyl (XII) und Reduktion zum Diamin



(XII)

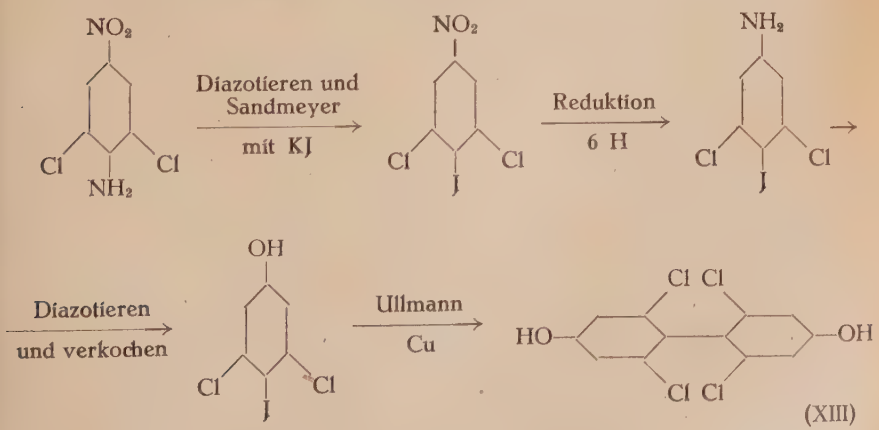
(XI) darzustellen. Die Reaktion lieferte aber in der Hauptsache die symmetrischen Produkte, 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-

dinitro-diphenyl und 2,4,2',4'-Tetrachlor-6,6'-dinitro-diphenyl; (XII) entsteht in so geringer Ausbeute, daß die Reduktion zum entsprechenden Diamin nicht mehr ausgeführt werden konnte.

F. L. W. van Roosmalen[11]) führt zum Konstitutionsbeweis das tetrazotierte 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin einerseits durch Verkochen mit Alkohol in 2,6,2',6'-Tetrachlordiphenyl und andererseits durch Umsetzung mit Kupferchlorür in 2,4,6-2',4',6'-Hexachlordiphenyl über. Er beweist damit aber lediglich, daß bei der Umlagerung des 3,5,3',5'-Tetrachlorhydrazobenzols kein ortho- oder para-Semidinderivat[12]) entstanden ist, die bei der Entamidierung substituierte Diphenylamine liefern müßten. Eine Unterscheidung zwischen Benzidin und Diphenylin ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich, da die Stellung der Chloratome im oben genannten Tetrachlordiphenyl auf einem anderen Wege nicht festgelegt wurde.

Wir versuchten nun weiter, von (X) zum 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dioxy-diphenyl zu gelangen. (X) läßt sich wohl mit Hilfe der gebräuchlichen Methoden diazotieren, aber nicht zum Diphenol verkochen. Man erhält stets undefinierbare, sehr hoch schmelzende bzw. unschmelzbare, gelbrote Substanzen, die sich in Alkali nicht oder kaum lösen[13]).

Für die Darstellung von 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dioxy-diphenyl ist auch noch folgender Weg möglich:



(XIII)

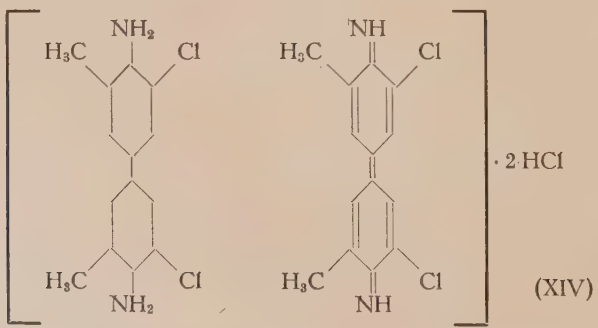
11) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 376 [1934].
12) Vgl. P. Jacobson, Ann. 427, 206 [1922].
13) Aehnliche Beobachtungen hat schon J. C. Cain (Journ. chem. Soc. London 83, 688 [1903]) bei der Verkochung halogenierter Benzidine gemacht.

2,6-Dichlor-4-nitranilin wurde nach Sandmeyer in 3,5-Dichlor-4-jod-1-nitrobenzol übergeführt und dieses mit guter Ausbeute zum entsprechenden Amin reduziert. Die Diazotierung des Amins verläuft glatt, aber die Verkochung zu 3,5-Dichlor-4-jod-phenol lieferte so schlechte Ausbeuten, daß der oben angeführte Weg zum 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dioxy-diphenyl präparativ nicht mehr gangbar war.

Versuche zur Darstellung chinoider Verbindungen aus 2,6,2',6'-Tetrabrom- und 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin.

Da das 2,6,2',6'-Tetrachlor(brom-)-4,4'-dioxy-diphenyl nicht rein zu erhalten war, konnte an ihm nicht geprüft werden, ob es sich durch Oxydation in das entsprechende Diphenochinon überführen läßt. Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist aber auch das Benzidin selbst befähigt, chinonartige Verbindungen zu bilden.

1. Den Chinhydronen der Chinonreihe entsprechen als erste Produkte bei der Oxydation des Benzidins die teilchinoiden Imoniumsalze, die erstmals von W. Schlenk[14]) im Fall des o-Tolidins näher untersucht worden sind; er erhielt ein meri-Dichlor-ditoluchinon-diimoniumchlorid, dem er auf Grund der Analysen und des Oxydationswertes die Formel (XIV) zuschrieb. Die teilchinoiden Imoniumsalze sind demnach, wie die



(XIV)

Chinhydrone, molekulare Anlagerungsprodukte[15]) und zwar enthalten sie auf 1 Mol. Imin 1 Mol. Amin und 2 Mol. Säure.

14) Ann. 363, 325 [1908].
15) W. Schlenk, Ann. 368, 274, 288 [1909].

Diese teilchinoiden Imoniumsalze sind gefärbt, sie treten als blaue oder grüne Verbindungen bei der Oxydation von Benzidin und seinen Abkömmlingen auf.

Wir haben deshalb ebenfalls die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf 2,6,2',6'-Tetrabrom-, 2,6,2',6'-Tetrachlor-, zum Vergleich auch auf 3,5,3',5'-Tetrachlor- und 2,2'-Dichlor-benzidin untersucht. Die Tabelle, in der die Ergebnisse zusammengestellt sind, zeigt folgendes:

Vierfach ortho-substituierte Benzidinderivate geben keine Färbungen, die auf die Bildung teilchinoider Imoniumverbindungen hinweisen würden. W. Schlenk[16]) erhielt auch bei der Oxydation des 3,5,3',5'-Tetrabrombenzidins und anderer sehr schwach basischer Benzidine keine gefärbten Niederschläge; er bringt diese Erscheinung in Zusammenhang mit der starken Schwächung der Basizität durch die in den Kern eingeführten Substituenten. Das ist zweifellos bis zu einem gewissen Grade der Fall; nützt man jedoch auch diesen kleinen Rest von Basizität noch aus, indem man in stark saurem Medium (Eisessig) arbeitet, so tritt, wie wir am Beispiel des ebenfalls sehr schwach basischen 3,5,3',5'-Tetrachlorbenzidins zeigen konnten, auch hier Blaufärbung, also Bildung von Imoniumsalz ein.

Schon das 2,2'-Dichlorbenzidin gibt, wie die Tabelle zeigt, kein Diphenochinonderivat mehr. Diese Erscheinung wurde auch schon früher an 2,2'-disubstituierten Benzidinen, z. B. an m-Tolidin[17]) [18]) und an der Benzidin-m-dicarbonsäure[18]) beobachtet. Es genügen also anscheinend schon zwei Substituenten in ortho-Stellung zur Diphenylbindung, um die Ausbildung der Doppelbindung zwischen den beiden Phenylkernen zu verhindern. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß allgemein Benzidine, die in ortho-Stellung zur Diphenylbindung zwei oder mehr genügend große, einwertige Substituenten tragen, keine Diphenochinonderivate mehr bilden können.

Es wäre nun allerdings immer noch möglich, daß die Bildung teilchinoider Imoniumsalze nur deshalb ausbleibt, weil sich bei zwei- oder vierfach orthosubstituierten Benzidinen die beiden Phenylkerne nicht mehr komplanar einstellen können und

---

16) Ann. 368, 274 [1909].
17) P. Jacobson, B. 28, 2553 [1895].
18) W. Schlenk, Ann. 368, 275 [1909].

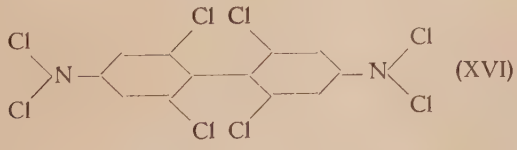
Reagens	Benzidin	2,6,2′,6′-Tetrabrom-benzidin	2,6,2′,6′-Tetrachlor-benzidin	3,5,3′,5′-Tetrachlor-benzidin	2,2′-Dichlor-benzidin
$K_3Fe(CN)_6$ in wäss. Lösg	Blauer N.	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Wäss. Suspension: Keine Färbung	Keine Veränderung
$K_3Fe(CN)_6$ in salzs. Lösg.	Blauer N., der sich wieder löst. Lösg. oliv	Keine Veränderung	Keine Veränderung		Keine Veränderung
Bromwasser in wäss. Lösg	Blaugrüner N., der nach längerem Stehen braun wird	Gelblichweißer käsiger N.	Gelblichweißer käsiger N.	Wäss.Susp.: sepiabraun, grüne Anlauffarben, N. wird dklgr., spät. braun	Wäss. Suspension wird gelblich
Bromwasser in salzs. Lösg	Blaugrüner N., der nach längerem Stehen violett wird	Gelblichweißer N., der nach längerem Stehen rein weiß wird	Gelblichweißer N., der rein weiß wird		Gelblicher N.
Brom in Eisessig		Weißer N.: 2,3,5,6,2′,3′,-5′,6′-Oktobrombenzidin	Weißer N. (Tetrabrom-tetrachlor-benzidin)	Braun-oliver N.	Keine Veränderung
Chlorwasser in salzs. Lösg	Braunroter N., der nach läng. Stehen dunk. wird. Lösg. ist dann permanganatfarben		Gelblichweißer N.		Wäss. Lösg: Braunfärbung. Salzs. Lösg: gelblicher N., der rasch braun wird
Jod in Benzol				Keine Färbung	Keine Färbung
Rauch. HNO_3 in Eisessig		Zum Sieden erhitzt und mit H_2O verd.: kein N., also kein Chinon	Ebenso		Keine Veränderg. Beim Erh. in konz. Lösg. und Verd. mit H_2O: gelbl. N., d. sich bei ca 300° zersetzt
CrO_3 in Eisessig	Blaugrünfärbg. Bei Ueberschuß v. CrO_3 brauner N., d. sich beim Erh. löst. (Chinongeruch!)	Verd: keine Fällung Konz.: brauner N.	In der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen brauner N,	Blauer N.	Gelblicher N., löst sich wieder mit rotvioletter Farbe
CrO_3 in verd. H_2SO_4	Blaugrüner N., wird braungelb, löst sich beim Erhitz. (Chinongeruch!)	Beim Erhitzen oder Stehenlassen brauner N.	Beim Erh. oder Stehenlassen brauner N.		Keine Veränderung
CrO_3 in H_2O				Wäss.Susp.: Olivfärbg., saftgrüner N., der nach einig. Tag. verschwind.	

auf diese Weise die Anlagerung von Amin an Imin räumlich gestört wird. Es wäre demnach mit dem Auftreten von Diphenochinonderivaten auch dann noch zu rechnen, wenn die Bildung teilchinoider Imoniumsalze nicht beobachtet wird. Allerdings hätte man in diesem Falle bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln derartige Diphenochinonderivate beobachten müssen; die Tabelle zeigt jedoch keinerlei Anhaltspunkte in dieser Richtung. Um aber sicher zu gehen, haben wir weiter versucht, noch andere Benzidinderivate mit Diphenochinonstruktur zu synthetisieren.

2. Leicht zugänglich sind die Chinonchlorimide. Das entsprechende Benzidinderivat, das Diphenochinon-dichlordiimid (XV) wurde von W. Schlenk[19])

(XV)

erstmals rein dargestellt durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Benzidin in verd. salzsaurer Lösung. Wir fanden, daß man vorteilhafter mit einer ätherischen Lösung von freier unterchloriger Säure[20]) arbeitet. Versucht man jedoch auf analoge Weise aus dem 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin ein Dichlordiimin darzustellen, so erhält man nicht dieses, sondern das entsprechende Tetrachlor-diamin (XVI), allerdings wie die Analysen zeigen, noch nicht in reiner Form.



(XVI)

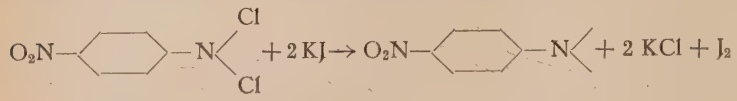
(XVI) ist unter 0° C ein rotgelbes Oel, das beim Erhitzen verpufft.

Daraus folgt wieder, daß vierfach ortho-substituierte Benzidine nicht mehr befähigt sind, Derivate vom Typ des Diphenochinons zu bilden.

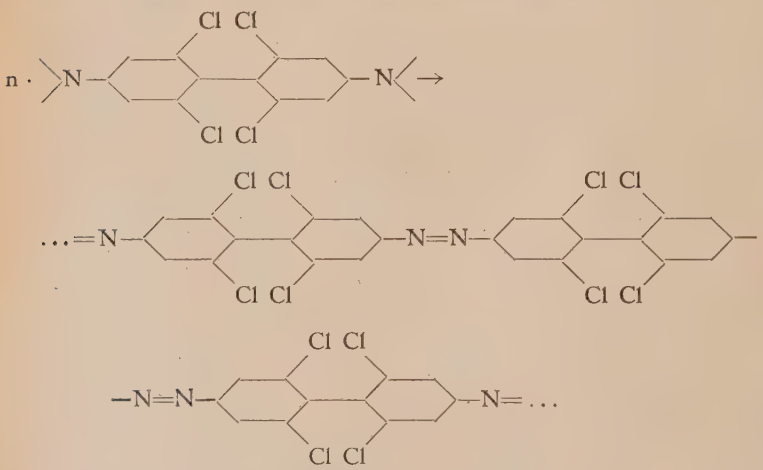
N,N-Dichloramine sind, wie St. Goldschmidt und L. Strohmenger[21]) gefunden haben, sehr unbeständige Sub-

19) Ann. 363, 317 [1908].
20) S. dazu auch St. Goldschmidt, B. 55, 2455 [1922]; B. 46, 2731 [1913].
21) B. 46, 2728 [1913]; B. 55, 2452 [1922].

stanzen, die sich z. T. schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlor zersetzen; durch Einwirkung von neutraler Kaliumjodidlösung werden beide Chloratome herausgenommen unter Bildung einer Azoverbindung, z. B.



Dasselbe haben wir bei unserem N,N,N',N'-2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin beobachtet. Bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder unter der Einwirkung neutraler Kaliumjodidlösung bildet sich aus dem oben erwähnten Oel ein rotbraunes, amorphes Produkt, wahrscheinlich eine hochmolekulare Azoverbindung, die auf folgende Weise entstanden ist:



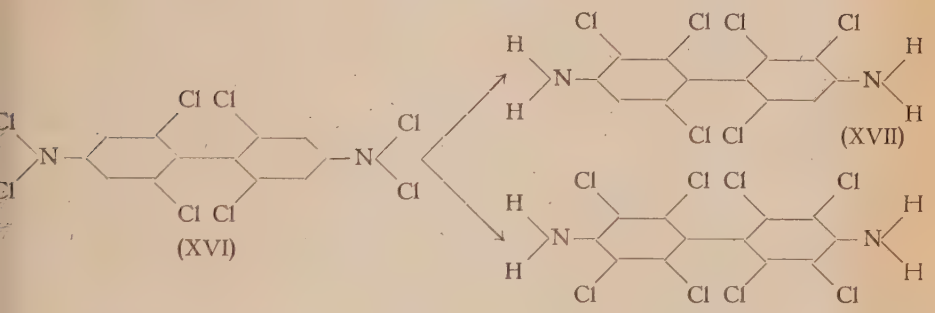
Die durch Selbstzersetzung erhaltene Substanz enthält jedoch mehr Chlor als obiger Formel entspricht, vermutlich substituiert das bei der Zersetzung abgespaltene Chlor Kern-Wasserstoffatome. Ein Beweis für die Abspaltung von Chlor ist auch der starke Chlorgeruch, der bei der Selbstzersetzung von (XVI) beobachtet wurde.

Eine ähnliche Substanz beschreiben R. und W. Meyer und K. Taeger[22]). Sie fanden bei der Tetrazotierung des 2,6,2',6'-

22) B. 53, 2050 [1920].

Tetrabrombenzidins eine amorphe, rote, stickstoffhaltige Substanz, deren Analysenwerte annähernd auf eine analoge Azo- oder Diazoaminoverbindung stimmten.

Läßt man auf N,N-Dichloramine Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung einwirken, so werden die Chloratome am Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt, wobei gleichzeitig Kernchlorierung erfolgt[23]). Das gleiche tritt bei N,N,N',N'-2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin ein; allerdings erhält man in diesem Falle keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch, das wahrscheinlich aus 2,3,6,2',3',6'-Hexa- (XVII) und 2,3,5,6,2',3',5',6'-Oktochlorbenzidin (XVIII) besteht und sich durch fraktionierte Kristallisation nicht trennen läßt.



(XVI)

(XVII)

(XVIII)

Zusammenfassung.

Nach unseren Versuchen bilden Benzidine mit 4 Chlor- oder 4 Bromatomen in ortho-Stellung zur Diphenylbindung keine Diphenochinonderivate mehr. Die Doppelbindung ist also bei einer derartig starken Verdrillung, wie sie durch die große Raumbeanspruchung der Chlor- bzw. Bromatome in solchen ortho-substituierten Diphenylen hervorgerufen wird, nicht stabil. Es frägt sich nun, ob dasselbe auch der Fall ist, wenn man zu kleineren Substituenten übergeht oder nur zwei ortho-Stellen durch Chlor oder Brom substituiert. Die orientierenden Versuche am 2,2'-Dichlorbenzidin sprechen allerdings dagegen: es wurden auch hier keine teilchinoiden Verbindungen erhalten, doch läßt sich daraus allein, wie schon früher ausgeführt, noch kein sicherer Schluß in dieser Richtung ziehen.

23) St. Goldschmidt und L. Strohmenger, B. 55, 2457, 2461 [1922].

Daß auch analoge Diphenochinone nicht stabil sind, dafür sprechen die Versuche von C. Liebermann an Monochlor-[24]), Dichlor-[25]), Dibrom- und Tetrabromhydrocoerulignon[25]) sowie an 2,6,2',6' - Tetrabrom - 3,4,5,3',4',5' - hexaoxydiphenyl[26]), allerdings wurden hier nur schwache Oxydationsmittel (verd. Eisenchloridlösung, Jod) angewandt. Zudem ist bei diesen Verbindungen, die durch direkte Halogenierung gewonnen wurden, die angenommene Konstitution nicht ganz sicher. Es ist nämlich nach unseren Erfahrungen überraschend, daß bei der Bromierung vier Bromatome in die ortho-Stellung zur Diphenylbindung derart leicht eintreten.

Die ausgeführten Versuche haben insofern keinen Beitrag zu dem eingangs erwähnten Problem der „Thermochromie" geliefert, als es gar nicht gelang, die ortho-substituierten Diphenochinonderivate darzustellen. Ueberträgt man jedoch diese Ergebnisse auf das Bianthron, so ist überraschend, daß sich diese Verbindung, die sich als vierfach ortho-substituiertes Diphenochinon auffassen läßt, so leicht bildet. Man muß deshalb annehmen, daß dem Bianthron entweder gar nicht die durch die übliche Formel wiedergegebene Konstitution zukommt, oder daß die Benzolringe im Bianthronmolekül nicht in einer Ebene liegen. Doch lassen sich diese Fragen nur durch weitere Versuche entscheiden.

24) B. 31, 618 [1898].
25) B. 9, 930 [1876].
26) B. 45, 1218 [1912].

Versuchsteil.

2,6,2',6'-Tetrabrombenzidin.

2,6-Dibrom-4-nitro-anilin[1]) wurde nach R. und W. Meyer und K. Taeger dargestellt[2]), wobei man zweckmäßigerweise unter Eiskühlung arbeitet.

Das 3,5-Dibrom-nitrobenzol wurde daraus nach H. Willstaedt und F. Reuter[3]) gewonnen.

3,5,3',5'-Tetrabromazobenzol wurde nach der Methode von R. und W. Meyer und K. Taeger[2]) dargestellt, wobei kräftig gerührt und die Natronlauge tropfenweise zugegeben wurde. Es gelang jedoch nicht immer, einwandfreie Ergebnisse zu erzielen; die Ausbeuten schwankten zwischen 20 % und 45 %, die Schmelzpunkte zwischen 160° und 244°. Die hochschmelzenden Produkte konnten durch Umkristallisieren aus Toluol in reines 3,5,3',5'-Tetrabromazobenzol übergeführt werden. In den meisten Fällen wurde das Rohprodukt weiter verarbeitet.

Das 3,5,3',5'-Tetrabromhydrazobenzol wurde ebenfalls nach R. und W. Meyer und K. Taeger[2]) dargestellt und mit starker Schwefelsäure umgelagert. Das auf diese Weise erhaltene 2,6,2',6'-Tetrabrombenzidin schmilzt ganz unscharf zwischen 150° und 160°. Es enthält noch große Mengen harziger Substanzen, von denen es am besten durch Umfällen aus verd. Salzsäure und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Smp. 250°. R. und und W. Meyer und K. Taeger geben als Smp. 242° an.

3,5-Dibrom-4-chlor-1-nitro-benzol.

14 g 2,6-Dibrom-4-nitranilin werden in eine Lösung von 3,55 g Natriumnitrit in 35,5 ccm konz. Schwefelsäure[4]) eingetragen.

1) Für die Ueberlassung einer größeren Menge p-Nitranilin und von 2,4-Dichloranilin sind wir der J. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, insbesondere Herrn Direktor Dr. Kunz, sehr zu Dank verpflichtet.
2) B. 53, 2041 [1920].
3) Journ. prakt. Chem. [2], 135, 212 [1932].
4) Vgl. H. H. Hodgson und J. Walker, Journ. chem. Soc. London 1933, 1620.

Die so dargestellte Diazoniumsalzlösung läßt man in eine Lösung von 9,5 g Kupferchlorür in 95 ccm konz. Salzsäure einfließen, filtriert das abgeschiedene 3,5-Dibrom-4-chlor-1-nitrobenzol ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute: 14 g vom Smp. 85° (94 % d. Th.).

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man die Substanz in weißen Nadeln vom Smp. 95°. (G. Körner und Contardi[5]) geben als Smp. 92,7° an.)

3,5-Dibrom-4-jod-1-nitrobenzol.

6,5 g Natriumnitrit (1,1 Mol.) werden in 65 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter gutem Rühren bei 0° 25 g 2,6-Dibrom-4-nitranilin in kleinen Anteilen eingetragen. Die dunkelrote Diazoniumsalzlösung wird auf Eis gegossen, dann gibt man langsam eine Lösung von 17 g Kaliumjodid in 34 ccm Wasser hinzu; es tritt sofort starke Stickstoffentwicklung und Abscheidung einer braunen Substanz ein. Man erwärmt auf 40° und gibt zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods etwas 20 %ige Bisulfitlauge zu. Nach mehrstündigem Stehen wird die Substanz abfiltriert und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 22 g vom Smp. 156° (64 % d. Th.).

Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol oder Benzol liefert schwach braun gefärbte Nadeln vom Smp. 158°. (G. Körner und Contardi[5]) geben als Smp. 135,5° an).

2,6,2',6'-Tetrabrom-4,4'-dinitro-diphenyl.

20 g 2,6-Dibrom-4-nitro-jodbenzol (Smp. 156°) werden im Metallbad geschmolzen und auf 250—260° erhitzt. In die Schmelze werden unter stetem Rühren mit einem Kupferdraht 20 g Naturkupfer C im Verlauf einer halben Stunde eingetragen. Das eine bröckelige Masse darstellende Reaktionsgemisch wird noch eine halbe Stunde auf derselben Temperatur gehalten, nach dem Erkalten zuerst mehrmals mit Methanol und dann nacheinander mit Benzol und Aceton ausgekocht. Die gelbe methylalkoholische Lösung wird mit Tierkohle behandelt und stark eingeengt. Nach eintägigem Stehenlassen scheidet sich eine kleine Menge einer gelben Substanz vom Smp. 190—200° ab, die nach

5) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend., [5] 22 I, 830 [1913].

zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 223—224° schmilzt.

5,060 mg, 4,200 mg Subst.: 0,221 ccm, 0,183 ccm trockener N (748 mm, 23°).

$C_{12}H_4O_4N_2Br_4$ (559,7) Ber. N 5,01 Gef. N 4,97, 4,95.

Bei weiterem Einengen der methylalkoholischen Lösung erhielt man nur schmierige Substanzen; ebenso ergaben die dunkelbraunen Benzol- und Acetonlösungen beim Aufarbeiten nur Schmieren und glasige Substanzen, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

2,3,5,6,2',3',5',6'-Oktobrombenzidin.

Zu einer Lösung von 0,5 g 2,6,2',6'-Tetrabrombenzidin in 7 ccm Eisessig gibt man 1 g Brom, gelöst in wenigen ccm Eisessig. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der nach einigen Stunden abfiltriert und mit Eisessig gewaschen wird. Ausbeute: 0,58 g vom Smp. 311° (Kupferblock). Wird das Filtrat mit viel Wasser versetzt, so erhält man eine weitere Menge Substanz (0,14 g vom Smp. 311°). Gesamtausbeute quantitativ.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol erhält man schwach gelb gefärbte Kristalle vom Smp. 315° (Kupferblock). Wenig löslich in Benzol, Methanol, Aethylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, besser in Dioxan, leicht in heißem Toluol.

0,0594 g Subst.: 5,84 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_{12}H_4N_2Br_8$ (815,4) Ber. Br 78,41 Gef. Br 78,57.

2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin.

2,6-Dichlor-4-nitro-anilin wurde durch Chlorieren von p-Nitranilin in Eisessig und konz. Salzsäure nach B. Flürscheim[6]) dargestellt. Aus Aceton umkristallisiert bildet es glänzende, gelbe Nadeln vom Smp. 195°.

3,5-Dichlor-nitrobenzol.

Analog der Darstellung von 3,5-Dibrom-nitrobenzol wurden 80 g 2,6-Dichlor-4-nitranilin in 800 ccm Alkohol + 200 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 60 g Natriumnitrit in 53 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, dann wird wie bei 3,5-Dibrom-nitrobenzol verfahren. Das 3,5-Dichlor-nitrobenzol wird

6) Journ. chem. Soc. London 93, 1774 [1908].

nach der Destillation im Vakuum zur Entfernung des mit übergegangenen Benzols auf Ton getrocknet. Ausbeute: 48 g vom Smp. 66° (65 % d. Th.). Gelbe Kristalle.

2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin.

Die Reduktion des 3,5-Dichlor-nitrobenzols zu 3,5,3',5'-Tetrachlorazobenzol und weiter zu der entsprechenden Hydrazoverbindung wurde wie die Umlagerung zu 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin nach F. L. W. van Roosmalen[7]) ausgeführt. Man gewinnt so das rohe Benzidin als dunkle harzige Masse, aus 48 g 3,5-Dichlor-nitrobenzol 26 g Rohprodukt. Durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Tierkohle erhält man weiße Nadeln vom Smp. 209°. (Roosmalen findet als Smp. 212°.)

Das Diacetylderivat, das durch Kochen des 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 316° (Kupferblock). (Roosmalen gibt den Smp. 312° an.)

Aus den Tetrachlorkohlenstoff-Mutterlaugen erhält man drusenartige, braune Kristallklumpen vom Smp. 130—140°, ein Gemisch, das sich weder durch Umkristallisieren aus heißer verdünnter Essigsäure, noch durch fraktionierte Fällung aus verd. salzsaurer Lösung mit Alkali trennen läßt. Durch häufiges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff, zum Schluß aus verd. Alkohol, gelingt es, schwach bräunlich gefärbte Nadeln vom Smp. 138—139° zu isolieren, die sehr wahrscheinlich das entsprechende Diphenylinderivat darstellen.

0,0478 g Subst. (2 Std. im Vakuum bei 100° getrocknet):
5,92 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).
$C_{12}H_8N_2Cl_4$ (321,9) Ber. Cl 44,06 Gef. Cl 43,91.

3,5-Dichlor-4-jod-1-nitrobenzol.

Die Darstellung erfolgte analog der des 3,5-Dibrom-4-jod-1-nitrobenzols.

Aus 40 g 2,6-Dichlor-4-nitranilin erhält man mit 15 g Natriumnitrit in 150 ccm konz. Schwefelsäure und 40 g Kalium-

7) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 374 [1934].

jodid in 80 ccm Wasser 54 g 3,5-Dichlor-4-jod-1-nitrobenzol vom Smp. 146° (88 % d. Th.). Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle liefert schwach braun gefärbte Nadeln vom Smp. 153° (G. Körner und Contardi[8]) finden 154,8°).

2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dinitro-diphenyl.

10 g 3,5-Dichlor-4-jod-1-nitrobenzol werden mit 10 g entfettetem Kupferpulver unter häufigem Umrühren mit einem Kupferdraht zwei Stunden im Oelbad auf 190° erhitzt. Die Reaktion beginnt bei etwa 170°; bei 175° wird die Mischung dünnflüssig und von 180° ab wieder breiartig. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt zweimal eine Stunde lang mit 100 ccm Aceton ausgekocht, die Auszüge werden abfiltriert und mit Tierkohle aufgekocht. Die vereinigten Filtrate werden mit viel Wasser und einigen ccm konz. Salzsäure versetzt; es fällt eine graubraune Substanz aus, die abfiltriert und getrocknet wird. Ausbeute: 3,7 g vom Smp. 168° (61 % d. Th.).

Kristallisiert man erst aus Methanol, dann aus Eisessig oder Essigester um, so erhält man glänzende, schwach gelb gefärbte Blättchen vom Smp. 182°, die sich spielend in kaltem Dioxan und Aceton, leicht in Eisessig und Essigester, schwer in Aethylalkohol lösen.

53,98 mg Subst.: 75,27 mg CO_2, 5,46 mg H_2O. — 35,28 mg Subst.: 49,08 mg CO_2, 3,97 mg H_2O.

$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4$ (381,9) Ber. C 37,71 H 1,06.
Gef. C 38,03 H 1,13.
37,94 1,25.

Reduktion des 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dinitro-diphenyls.

1. Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure.

10,5 g $SnCl_2 + 2H_2O$ werden in 60 ccm Eisessig aufgeschlämmt, in das Gemisch wird trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung und völligen Lösung des Zinnchlorürs eingeleitet, eventuell wird von geringen Verunreinigungen durch ein Glasfilter abfiltriert.

8) Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend., [5] 22 I, 828 [1913].

2,0 g 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dinitro-diphenyl (Smp. 182°) werden bei Wasserbadtemperatur in etwa 40 ccm Eisessig gelöst. Zu der Lösung gibt man unter Eiskühlung die Zinnchlorür-Eisessig-Lösung und leitet in das Gemisch weitere eineinhalb Stunden Chlorwasserstoff ein. Nach einviertelstündigem Einleiten beginnt sich ein rötlich gefärbter Niederschlag abzuscheiden, der auf einem Glasfilter gesammelt, aber nicht ausgewaschen wird. Die Substanz wiegt nach dem Trocknen 3,1 g und schmilzt bei 265° noch nicht, stellt also vermutlich ein Chlorostannat dar. Man löst nun in verd. Salzsäure, filtriert und versetzt die klare Lösung unter Eiskühlung mit 40 %iger Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Der schwach gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Man erhält so 1,45 g, die noch etwas Zinnoxyd enthalten, das beim Lösen in viel heißem Tetrachlorkohlenstoff zurückbleibt (0,12 g). Die Ausbeute an rohem 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin beträgt somit 1,33 g (79 % d. Th.). Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung kristallisiert das Benzidinderivat in farblosen Nadeln vom Smp. 208°, die nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren bei 209° schmelzen.

0,0525 g Subst.: 6,50 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).
$C_{12}H_8N_2Cl_4$ (321,9) Ber. Cl 44,06 Gef. Cl 43,90.

2. Reduktion mittels Natriumhydrosulfit.

Man löst 1,5 g 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dinitro-diphenyl in 6 ccm Dioxan, versetzt mit einer konz. wässrigen Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit und schüttelt einige Zeit, bis der entstandene gelbbraune, flockige Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Man säuert dann mit konz. Salzsäure an, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und versetzt das Filtrat unter Kühlung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Der weiße, flockige Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,82 g vom Smp. 190° (65 % d. Th.).

Versuch zur Darstellung von 2,4,2',6'-Tetrachlor-4',6-dinitro-diphenyl.

2,4-Dichlor-6-nitro-1-jodbenzol wurde nach H. C. Yuan und N. Wu [9]) dargestellt; die Substanz schmilzt aber nicht bei 62—63°, sondern bei 68°.

In das geschmolzene und im Metallbad auf 230° erhitzte Gemisch von 20 g 2,6-Dichlor-4-nitro-1-jod-benzol (Smp. 153°) und 18 g 2,4-Dichlor-6-nitro-1-jod-benzol (Smp. 68°) werden im Verlauf von einer Stunde 38 g Naturkupfer C in kleinen Portionen eingerührt. Die Schmelze wird allmählich immer dickflüssiger und bildet schließlich eine fast trockene, bröckelige Masse, die nach Beendigung des Eintragens noch weitere 20 Minuten auf derselben Temperatur gehalten wird. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mehrmals mit Methanol ausgekocht, die filtrierte rotgelbe Lösung mit Tierkohle behandelt und auf etwa 100 ccm eingeengt. Beim Abkühlen scheiden sich 5,4 g orangefarbener Kristalle vom Smp. 155 bis 160° ab, die durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren in 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dinitro-diphenyl (Smp. 182°) und 2,4,2',4'-Tetrachlor-6,6'-dinitro-diphenyl [9]) (Smp. 128—129°) getrennt werden können. Aus der Mutterlauge erhält man zwei weitere Fraktionen der Substanz vom Smp. 128—129°.

Bei weiterem Einengen der Lösung scheidet sich dann ein braunes Oel ab, das nach mehrwöchigem Stehenlassen etwa 0,1 g gelber Kristalle abscheidet, die bei 64—65° schmelzen. Aus Methanol umkristallisiert, bildet diese Substanz fast farblose Blättchen vom Smp. 65°; in ihr dürfte das 2,4,2',6'-Tetrachlor-4',6-dinitro-diphenyl vorliegen.

4,320 mg Subst.: 0,292 ccm trockener N (759 mm, 24°) —
4,395 mg Subst.: 0,294 ccm trockener N (758 mm, 24°).
$C_{12}H_4O_4N_2Cl_4$ (381,9) Ber. N 7,34 Gef. N 7,76, 7,67.

9) C. 1935 II, 2046.

Versuche zur Darstellung des 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dioxy-diphenyls.

Versuche zur Ueberführung des 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidins in 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dioxy-diphenyl.

1. 1,5 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wurden in 2%iger Salzsäure gelöst [10]), die Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt und mit 4 g konz. Schwefelsäure versetzt. Bei allmählicher Zugabe einer Lösung von 0,74 g Natriumnitrit in 3,7 ccm Wasser färbte sich die Flüssigkeit orange, es bildete sich ein orangeroter Niederschlag, der abfiltriert, mit 2 n-Schwefelsäure gewaschen und getrocknet wurde. Smp. 164° u. Z.

2. 1,5 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wurden fein gepulvert in eine nach H. H. Hodgson und J. Walker [4]) bereitete Lösung von 0,6 g Natriumnitrit in 6 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen; zur völligen Lösung wurden noch einige ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Die braune Diazoniumsalzlösung wurde nun auf Eis gegossen und in zwei Teilen weiter verarbeitet.

a) Die Hälfte der Diazoniumsalzlösung wurde mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 2 g Kupfersulfat eine Stunde gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich dabei erst gelbgrün, dann braun, während sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag abschied. Die abfiltrierte und getrocknete Substanz schmilzt zwischen 241° und 260° zu einer dunklen, zähen Masse.

b) Der zweite Teil der Diazoniumsalzlösung wurde mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 1,12 g Natriumsulfat versetzt und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die zuerst orangerote Lösung färbte sich allmählich dunkelrot unter Abscheidung eines flockigen, dunkelroten Niederschlags, der abfiltriert und getrocknet wurde (Smp. 152° u. Z.). Wurde die Substanz in verd. Natronlauge gelöst und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt, so stieg der Smp. auf 209°. Die nicht gereinigte Substanz wurde an der Luft feucht und bildete im Exsikkator nach einigen Tagen ein dunkles Harz.

3. 1,5 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wurden in 20 ccm Eisessig [11]) und 0,6 g Natriumnitrit in 6 ccm konz. Schwefelsäure

10) Vgl. R. Hirsch, B. 22, 335 [1889].
11) Vgl. A. Hantzsch, B. 33, 2535 [1900] und W. R. Orndorff, B. 21, Ref. 889 [1888].

gelöst; bei 10° wurde die Benzidin- langsam zu der Nitritlösung gegeben und die Mischung dann noch mit 10 ccm Eisessig versetzt. Die trübe Lösung wurde etwa 15 Minuten, nach Zugabe von 20 ccm Wasser weitere 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen der dunkelroten Lösung in etwa 120 ccm Wasser bildete sich ein orangeroter Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Smp. 224° u. Z. Das mit Wasser verdünnte Filtrat lieferte noch eine geringe Menge einer orangeroten Substanz, die sich bei 95° zersetzte und im Exsikkator nach einigen Tagen zerfloß.

4. 1,5 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wurden unter gelindem Erwärmen in 8—10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wurde bei 3° zu einer Lösung von 0,6 g Natriumnitrit in 6 ccm Schwefelsäure gegeben. Ließ man die braune Flüssigkeit in eine siedende Lösung von 15 g Natriumsulfat in 150 ccm verd. Schwefelsäure einfließen, verdünnte dann die orangerote Flüssigkeit mit Wasser, so schied sich ein Niederschlag ab, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die Substanz schmilzt erst oberhalb 350° und ist in Alkali nicht löslich.

5. Eine wie oben bereitete Diazoniumsalzlösung aus 1,5 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin und 0,6 g Natriumnitrit ließ man unter gutem Rühren zu einer Aufschlämmung von 1,5 g Kupferpulver in 150 ccm Wasser zutropfen. Anschließend wurde noch etwa 40 Minuten bis eben zum Sieden erhitzt und dann in der Hitze filtriert. Der Filterrückstand lieferte nach Entfernung des Kupfers mit verd. Salpetersäure eine Substanz, die sich bei 212° zersetzte. Das gelbgrüne Filtrat wurde mit konz. Ammoniak im Ueberschuß versetzt, der entstandene gelbe, flockige Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 0,92 g vom Smp. 235°.

Da die Versuche in keinem Fall ansehnliche Mengen einer alkalilöslichen Substanz, sondern lediglich Harze oder alkaliunlösliche Produkte lieferten, wurde die Darstellung des 2,6,2',6'-Tetrachlor-4,4'-dioxy-diphenyls auf diesem Wege abgebrochen.

3,5-Dichlor-4-jod-anilin.

Man löst 5,12 g 1-Nitro-3,5-dichlor-4-jod-benzol unter Erwärmen in 56 ccm Eisessig und fügt die heiße Lösung von

6 g kristallisiertem Zinnchlorür (1,1 Mol.) in 6 ccm konz. Salzsäure zu. Dann wird schnell in Eis abgekühlt; dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung infolge von Jodabscheidung mitunter braun. Bei Zugabe von viel Wasser fällt ein hellgelber flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Ausbeute: 3,15 g vom Smp. 133°.

Das Filtrat wird mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und hinterläßt nach dem Verdampfen noch eine geringe Menge Amin. (0,62 g vom Smp. 132°.) Gesamtausbeute: 3,77 g (81 % d. Th.).

Kristallisiert man das Amin viermal aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Tierkohle um, so erhält man weiße, etwas verfilzte Nadeln vom Smp. 147°, die sich spielend in Aethylalkohol, Benzol, Essigester, gut in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther lösen.

34,66 mg Subst.: 31,61 mg CO_2, 4,62 mg H_2O. — 25,13 mg Subst.: 22,93 mg CO_2, 3,84 mg H_2O.

$C_6H_4NCl_2J$ (287,9) Ber. C 25,01 H 1,40.
Gef. C 24,87 H 1,49.
24,89 1,71.

3,5-Dichlor-4-jod-phenol.

Man löst 5 g 3,5-Dichlor-4-jod-anilin in 60 ccm Eisessig und gibt dazu bei 0° langsam eine Lösung von 1,3 g Natriumnitrit in 34 ccm konz. Schwefelsäure. Ein sich anfangs bildender Niederschlag löst sich bald wieder. Die gelbe Lösung wird 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt; dann wird mit Eis verdünnt und zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits Harnstoff zugegeben. Nun läßt man die Diazoniumsalzlösung langsam zu einer siedenden Lösung von 50 g Kupfersulfat in 50 ccm Wasser[12]) tropfen, wobei sich unter Stickstoffentwicklung ein dunkles Oel abscheidet. Gleichzeitig leitet man einen Dampfstrom ein, der das gebildete Phenol sofort entfernt und so reguliert wird, daß das Volumen der Lösung konstant bleibt. Schließlich wird noch 15—20 Minuten ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. Das Destillat, das ein braunes Oel

12) G. J. Tiessens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 113 [1931].

enthält, wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein dunkelbraunes Oel von charakteristischem Phenolgeruch zurück. Ausbeute: 2,3 g (46 % d. Th.).

Entfernt man den Aether völlig durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad, so erstarrt das Oel teilweise kristallin. Durch Abpressen auf Ton erhält man 0,45 g rötlicher Kristalle vom Smp. 133°, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin (Sp. 75—95°) bei 138° schmelzen.

39,24 mg Subst.: 36,14 mg CO_2, 4,10 mg H_2O. — 23,14 mg Subst.: 21,45 mg CO_2, 2,53 mg H_2O.

$C_6H_3OCl_2J$ (288,9) Ber. C 24,93 H 1,05.
Gef. C 25,12 H 1,17.
25,28 1,22.

Versuche, das Diazoniumsalz durch Einfließenlassen seiner Lösung in eine Mischung von 9 Teilen Schwefelsäure, 5 Teilen Wasser und 6 Teilen Natriumsulfat [13]) zu zersetzen, brachten keine besseren Ergebnisse.

Einwirkung von Hypochlorit auf 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin.

1. In wässriger Lösung.

Eine Lösung von 1,75 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin in 110 ccm 4 %iger Salzsäure [14]) wird auf 500 ccm verdünnt und unter gutem Rühren mit 15 ccm Natriumhypochloritlösung (dargestellt aus 10 %iger Natronlauge durch Einleiten der erforderlichen Menge Chlor) tropfenweise versetzt. Es entsteht ein schmutzig-gelber Niederschlag, der nach drei Stunden durch ein gehärtetes Filter abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wird. Ausbeute: 1,46 g vom Smp. 192°. Aus dem Filtrat erhält man durch nochmaligen Zusatz von 15 ccm Natriumhypochloritlösung weitere 0,42 g vom Smp. 192°.

Der Niederschlag löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther.

13) R. Willstätter und G. Schudel, B. 51, 786 [1918].
14) Vgl. W. Schlenk, Ann. 363, 317 [1908].

Ein zweiter Versuch ergab aus 3,37 g 2,6,2',6'- Tetrachlorbenzidin 5 g eines gelben Niederschlags vom Smp. 93°. Der Niederschlag war leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Essigester, mittel in heißem Aethylalkohol, schwer in Methanol. Durch fünfmaliges Umfällen aus Eisessig mit Wasser erhöhte sich der Smp. auf 102—108° (ab 140° Zersetzung).

0,0968 g Subst.: 0,1041 g CO_2, 0,0134 g H_2O. — 0,1215 g Subst.: 0,1306 g CO_2, 0,0101 g H_2O. — 0,0575 g Subst.: 0,0644 g CO_2, 0,0098 g H_2O.

$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7) Ber. C 31,33 H 0,88.
Gef. C 29,33 H 1,55.
29,32 0,93
30,55 1,91.

Bestimmung des Gehalts an aktivem Chlor:

0,3008 g Subst.: 5,20 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$. — 0,3012 g Subst.: 5,03 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7) Ber. akt. Cl 30,85 (4 Chloratome an den beiden Stickstoffatomen).
Gef. akt. Cl 3,06.
2,97.

Die Analysenwerte stimmen annähernd auf ein Oktochlorbenzidin; der Gehalt an aktivem Chlor zeigt jedoch deutlich, daß keine einheitliche Substanz vorliegt, sondern wahrscheinlich Chloratome vom Stickstoff in den Kern abgewandert sind.

2. Man läßt eine Lösung von 1 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin in 30 ccm 2 n-Salzsäure unter Eiskühlung und Rühren in 30 ccm 10 %ige Natriumhypochloritlösung eintropfen, gibt etwa 20 ccm Aether zu und rührt noch 20 Minuten kräftig. Dann wird die orangerote Aetherlösung abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers erhält man eine rote Substanz, die auf Ton getrocknet wird. Ausbeute: 0,65 g vom Smp. 227°.

Der Smp. steigt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff auf 242°.

4,282 mg Subst.: 4,960 mg CO_2, 0,530 mg H_2O. — 5,122 mg Subst.: 5,970 mg CO_2, 0,532 mg H_2O. — 7,480 mg Subst.: 0,412 ccm N (763 mm, korr. 25°). — 6,660 mg Subst.: 0,372 ccm N (759 mm, korr. 26°).

$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7) Ber. C 31,33 H 0,88 N 6,09.
Gef. C 31,59 H 1,38 N 6,33.
31,79 1,16 6,37.

2,05 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wurden wie beim ersten Versuch mit 61 ccm 10 %iger Natriumhypochloritlösung behandelt. Ausbeute: 2,1 g einer gelbbraunen Substanz vom Smp. 184°. Die Substanz wird nochmals mit der gleichen Menge Natriumhypochloritlösung behandelt. Ausbeute: 1,53 g vom Smp. 230°. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff steigt der Smp. auf 240°.

15,68 mg Subst.: 16,77 mg CO_2, 1,67 mg H_2O. — 19,14 mg Subst.: 20,59 mg CO_2, 2,58 mg H_2O. — 0,0402 g Subst.: 7,03 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7) Ber. C 31,33 H 0,88 Cl 61,70.
Gef. C 29,17 H 1,19 Cl 62,01.
29,34 1,51.

Einwirkung von ätherischer unterchloriger Säure auf 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin.

Der Versuch wurde ausgeführt nach der Methode von St. Goldschmidt[15]) zur Darstellung von N-Dichlor-aminen. Eine Lösung von 5 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin in 70 ccm absolutem Aether wird zu einer Lösung von 4,35 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 400 ccm absolutem Aether im Lauf von $^3/_4$ Stunden bei einer Temperatur von —9° bis —11° tropfenweise zugegeben. Die gelbe Lösung läßt man noch zwei Stunden in Kältemischung stehen, filtriert dann von dem ausgeschiedenen Eis ab und engt im Vakuum ein. Die ätherische Lösung wird dabei auf einer Temperatur von —10° bis —15°, die Vorlage auf —70° gehalten. Nachdem der Aether verdampft ist, wird gekühlter Petroläther (Sp. 40°—60°) zugegeben, die Lösung auf —70° gekühlt und filtriert. Der Petroläther wird dann unter den gleichen Bedingungen wie der Aether abdestilliert. Es bleibt ein rotgelbes Oel zurück, das beim Erhitzen verpufft.

Bestimmung des Gehalts an aktivem Chlor: 3—4 Tropfen des Oeles werden durch eine Kapillare in ein vorher gewogenes Wägegläschen gesaugt. Nach dem Wägen wird das

15) B. 46, 2731 [1913] und B. 55, 2455 [1922].

Oel in etwa 20 ccm Dioxan gelöst. Die Lösung gibt man zu einer Lösung von etwa 3 g Kaliumjodid in ungefähr 100 ccm Wasser (neutrale Titration) oder zu derselben Menge Kaliumjodidlösung, die mit einigen ccm konz. Salzsäure versetzt ist (Titration in saurer Lösung), und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat zurück.

Die theoretischen Werte sind auf N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin berechnet.

Neutrale Titration:

0,3506 g Subst.: 25,90 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 30,5 ccm.

Titration in saurer Lösung:

0,3638 g Subst.: 67,8 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 63,3 ccm.

0,1438 g Subst.: 36,1 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, theor. 25,0 ccm.

Bestimmung des gesamten Chlorgehalts nach ter Meulen:

0,0192 g Subst.: 2,80 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7) Ber. Cl 61,70 Gef. Cl 51,71.

Die Bestimmungen zeigen deutlich, daß die Substanz noch nicht rein war. Aus der Bestimmung des Gehalts an aktivem Chlor in neutraler Lösung, sowie der Gesamtchlorbestimmung ergibt sich ein Gehalt von etwa 85 % N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin. Die Bestimmungen in saurer Lösung zeigen damit und unter sich keine Uebereinstimmung; sie dürften in diesem Falle nicht brauchbar sein.

Selbstzersetzung des N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidins.

Steht das N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin längere Zeit im verschlossenen Gefäß, so zersetzt es sich unter Chlorabspaltung (Geruch!). Es bleibt eine rote, schmierige Masse zurück, die sich durch Aufgießen von Wasser verfestigt. Durch Lösen in Aether und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man eine rote, nicht kristalline Substanz, die sich aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren läßt. Zur Reinigung wird sie auf einem Glasfilter dreimal mit Aether zerrieben. Wird die Aetherlösung mit Petroläther (Sp. 75°—95°) versetzt, und der Aether abgedampft, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen eine rote Substanz ab, die bei 195° u. Z. schmilzt.

Der Rückstand auf dem Filter (Smp. etwa 350°) wird in Benzol gelöst und nach dem Filtrieren mit viel Petroläther (Sp. 75°—95°) versetzt. Nach dem Einengen erhält man einen orangeroten Niederschlag, der bei 360° noch nicht geschmolzen ist.

22,95 mg Subst.: 32,70 mg CO_2, 3,36 mg H_2O. — 22,50 mg Subst.: 32,34 mg CO_2, 3,00 mg H_2O. — 0,0482 g Subst.: 6,73 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_{12}H_4N_2Cl_4$ (317,9)	Ber.	C 45,30	H 1,27	Cl 44,62.
	Gef.	C 38,86	H 1,64	Cl 49,51.
		39,20	1,49.	

Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin[16]).

Eine Lösung von 1 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin in absolutem Aether gibt man bei —15° tropfenweise zu einer Lösung von 0,82 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 62 ccm Aether. Die gelbe Lösung wird nach einer Stunde von dem ausgeschiedenen Eis abfiltriert, dann sättigt man mit trockenem Chlorwasserstoff und verdampft den Aether nach mehrstündigem Stehen. Man erhält so 1,2 g einer weißen Substanz, die bei 240° schmilzt und nach viermaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Zur Analyse wird die Substanz im Vakuum zwei Stunden bei 80° getrocknet (teilweise Verwitterung!).

28,26 mg Subst.: 32,47 mg CO_2, 2,08 mg H_2O. — 56,04 mg Subst.: 64,64 mg CO_2, 5,30 mg H_2O. — 4,130 mg Subst.: 0,256 ccm N (736 mm, 24°). — 4,340 mg Subst.: 0,263 ccm N (736 mm, 22°). — 0,0528 g Subst.: 8,80 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen). — 0,0485 g Subst.: 8,12 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{12}H_6N_2Cl_6$ (390,8)	Ber.	C 36,85	H 1,55	N 7,17	Cl 54,44.
$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7)	Ber.	C 31,33	H 0,88	N 6,09	Cl 61,70.
	Gef.	C 31,34	H 0,82	N 6,90	Cl 59,10.
		31,46	1,06	6,79	59,36.

16) Vgl. St. Goldschmidt und L. Strohmenger, B. 55, 2457 [1922].

Einwirkung von Kaliumjodidlösung auf N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin[16]).

Die Chloraminlösung wird, wie beim vorhergehenden Versuch beschrieben, dargestellt aus 1 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin in der eben notwendigen Menge absoluten Aethers und einer Lösung von 0,816 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 75,5 ccm Aether. Die Chloraminlösung gibt man in kleinen Teilen zu einer Lösung von 8 g Kaliumjodid in 40 ccm Wasser + 40 ccm Alkohol; es tritt Jodabscheidung und starke Farbvertiefung ein. Man fügt nun so viel gesättigte Thiosulfatlösung zu, bis die wässrige Schicht farblos ist; im Aether ist eine orangerote Substanz suspendiert, die abfiltriert wird (0,5 g). Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen und in allen Lösungsmitteln unlöslich; sie wird deshalb zerrieben, zur Entfernung von Verunreinigungen mit Dioxan ausgekocht und im Vakuum zwei Stunden bei 100° getrocknet.

38,27 mg Subst.: 58,80 mg CO_2, 5,13 mg H_2O. — 36,49 mg Subst.: 55,88 mg CO_2, 5,08 mg H_2O. — 0,0476 g Subst.: 5,29 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).

$C_{12}H_4N_2Cl_4$ (317,9)	Ber.	C 45,30	H 1,27	Cl 44,62.
	Gef.	C 41,91	H 1,50	Cl 39,40.
		41,76	1,03.	

Die Aetherlösung liefert nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Verdampfen des Aethers 0,4 g einer roten Substanz, die sich bei 210° unter Jodabscheidung zersetzt.

2,3,5,6,2',3',5',6' - Oktochlorbenzidin.

Da die Einwirkung von Chlorwasserstoff in Aether auf N,N,N',N',2,6,2',6'-Oktochlorbenzidin, wie die Analysen zeigen (s. S. 35), ein Gemisch von Hexa- und Oktochlorbenzidin liefert, das sich durch Kristallisation anscheinend nicht trennen läßt, wurde versucht, das letztere durch direkte Chlorierung von 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin darzustellen.

1. Chlorierung in verdünnter Salzsäure nach F. L. W. van Roosmalen[17]). 2 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin

17) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 377 [1934].

(Smp. 207°) werden in kochender verd. Salzsäure gelöst. In die filtrierte Lösung wird ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt, jedoch keine Blaufärbung auftritt, wie Roosmalen angibt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 2,1 g vom Smp. 213—216° (69 % d. Th., berechnet auf Oktochlorbenzidin).

Leitet man in das Filtrat nochmals Chlor ein, so erhält man noch 0,6 g Substanz vom Smp. 95—105°.

Wird der Niederschlag vom Smp. 213—216° erst aus Petroläther (Sp. 75—95°), dann aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, so steigt der Smp. auf 237°.

2. Chlorierung in konzentrierter Salzsäure.

Eine kleine Menge 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wird in konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Man versetzt mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Smp. etwa 158°, ab 163° Zersetzung.

3. Chlorierung in Eisessig. 1,05 g 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin (Smp. 205°) werden in etwa 50 ccm Eisessig gelöst. In die Lösung wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit Chlor bis zur Sättigung eingeleitet, wobei erst eine orangerote Färbung auftritt, dann ein weißer Niederschlag ausfällt und zum Schluß die Lösung wieder heller wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. 0,45 g vom Smp. 229° u. Z. (30 % d. Th., berechnet auf Oktochlorbenzidin). Wird das Filtrat mit viel Wasser versetzt, so bildet sich ein gelbgrüner, käsiger Niederschlag (1,5 g vom Smp. 83°). Die niedrigschmelzende Substanz macht aus Kaliumjodidlösung Jod frei, enthält also wohl noch Chlor am Stickstoff.

Die vereinigten Niederschläge (1,9 g) werden in etwa 70 ccm Aether gelöst; eine geringe Menge ungelöster Substanz wird abfiltriert. 3,6 g kristallisiertes Zinnchlorür (1,25 Mol.) werden in etwa 100 ccm Aether-Alkohol-Gemisch (1 Vol. Alkohol + 3 Vol. Aether) gelöst; dann gibt man einige ccm konz. Salzsäure zu und filtriert. Beim Zusammengeben der beiden ätherischen Lösungen verschwindet die grüne Farbe nicht. Die

ätherisch-alkoholische Lösung wird stark eingeengt, mit einigen ccm konz. Salzsäure versetzt, mit viel Wasser verdünnt und schließlich mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung des noch darin enthaltenen Aethers zum Sieden erhitzt und mit konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Man erhält so einen gelblichen Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute: 0,45 g vom Smp. 232°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff schmilzt die Substanz bei 236°.

0,0478 g Subst.: 8,22 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).
$C_{12}H_4N_2Cl_8$ (459,7) Ber. Cl 61,70 Gef. Cl 60,97.

4. Chlorierung in Chloroform. Eine kleine Menge 2,6,2',6'-Tetrachlorbenzidin wird in Chloroform gelöst; in die Lösung wird 5 Minuten lang Chlor in lebhaftem Strom eingeleitet, wobei sie sich gelb färbt. Verdampft man das Lösungsmittel, so bleibt eine schmutzig gelbe Substanz zurück, die bei 200° u. Z. schmilzt.

Diphenochinon-4,4'-bischlorimid.

Zu einer Lösung von 0,78 g unterchloriger Säure (5 Mol.) in 105 ccm Aether werden bei —15° 0,96 g Benzidin, in etwa 100 ccm Aether gelöst, hinzugegeben. Beim Eintropfen entsteht sofort ein tiefblauer Niederschlag, dessen Farbe rasch in blutrot übergeht. Nachdem die Lösung vollkommen eingetropft ist, wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet.

0,0560 g Subst.: 4,44 ccm n/10 $AgNO_3$ (ter Meulen).
$C_{12}H_8N_2Cl_2$ (251,0) Ber. Cl 28,25 Gef. Cl 28,11.

Lebenslauf.

Am 25. Dezember 1911 wurde ich, Gertrud Stochdorph, in Rottweil a. N. als Tochter des damaligen Forstassessors Eugen Stochdorph in Spaichingen geboren. Nach dem Königin-Olga-Stift in Stuttgart und der Volksschule in Crailsheim besuchte ich vom Frühjahr 1921 ab die Realschule in Crailsheim, wo ich im Frühjahr 1927 die Prüfung der mittleren Reife ablegte. Im April 1927 trat ich in die Oberrealschule Rottweil a. N. ein und im September des gleichen Jahres in die Oberrealschule Tübingen über, an der ich im Frühjahr 1930 die Reifeprüfung bestand. Vom SS. 1931 ab studierte ich an der Universität Tübingen Chemie mit Ausnahme des SS. 1932, das ich in Kiel verbrachte. Ich legte im SS. 1933 das erste, im November 1934 das zweite Verbandsexamen ab, um dann bis Herbst 1936 die vorliegende Dissertation auszuarbeiten.